Verhalten der Organomagnesiumverbindungen gegen Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Richard Hobein

aus Schwerin i. M.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1907.

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1907.

151

Referent: Prof. Dr. O. Fischer.
Dekan: Prof. Dr. Lenk.

Meinem lieben Bruder Max.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549813_0104

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1—5
A. Theoretischer Teil	6—21
Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf:	
I a) Oxime	6—10
b) Oximäther	10—12
II. a) β-Phenylhydroxylamin, Bildung von Triphenylhydrazin	12—15
b) Azobenzol	15—16
III. Carbodiimide, Bildung von Amidinen	16—18
IV. Hydrobenzamid	18—21
B. Praktischer Teil	22—54
Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf:	
I. a) Oxime	22—28
b) Oximäther	28—35
II. a) β-Phenylhydroxylamin	35—41
b) Azobenzol	41—42
III. Carbodiimide	42—47
IV. Hydrobenzamid	47—54

Einleitung.

Vor dem Jahre 1900 benutzte man von den Organometallverbindungen zu synthetischen Arbeiten insbesondere die Zinkalkyle. Diese versuchte man allmählich zu ersetzen durch die Magnesiumalkyle[1]), welche durch Philipp Löhr[2]) 1890 eingehend untersucht wurden und sich infolge ihrer Unschmelzbarkeit, Nichtflüchtigkeit und Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für den direkten Ersatz der Zinkalkyle als unbrauchbar erwiesen.

Da war es Grignard[3]), der im Jahre 1900 die in absolut-trocknem Äther in gelöster Form sich bildenden primären Einwirkungsprodukte von Halogenalkylen auf Magnesium — sogenannte „gemischte Organomagnesiumverbindungen" — und ihre Fähigkeit, die Zinkalkyle zum Teil in sehr bequemer Art zu ersetzen, entdeckte. R·Mg·Hal[4]) ist als ihre typische Formel anzusehen. Stellt man sie in ätherischer Lösung dar, so kann man den Äther nicht wieder ganz entfernen[5]). Dadurch sahen

1) H. Fleck, Annalen der Chemie 276, 134 [1893].

2) Annalen der Chemie 261, 72 [1890].

3) Grignard, Compt. rend. 130, 1322 [1900]; 132 [1901], 336, 558, 560.

4) Compt. rend. 132, 558 [1901].

5) Thèses sur les combinaisons organomagnesiennes mixtes et leur applications à des synthèses (L'Univ. de Lyon) 1901; Compt. rend. 132, 839 [1901].

sich Baeyer und Villiger[1]) veranlaßt, die in ätherischer Lösung entstehenden Produkte als Oxoniumverbindungen zu deuten:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Hal \\ MgR. \end{matrix}$$

W. Tschelinzeff[2]) bewies, daß die magnesiumorganischen Verbindungen auch in Benzollösung bei Anwesenheit einer Spur von Äther sich bilden; ferner zeigte er[3]) wie F. und L. Sachs[4]), daß sich der Äther durch tertiäre Amine ersetzen läßt. Malmgren[5]), sowie Brühl und Oerdt[6]) fanden aber, daß diese Organomagnesiumverbindungen in Lösung aromatischer Kohlenwasserstoffe auch ohne jeden Zusatz von Äther sich bilden; Tschelinzeff erkannte die entscheidende Rolle, welche die Temperatur dabei spielt. Wir kommen also betreffs der Bildung der gemischten Organomagnesiumverbindungen zu dem Resultat[7]), daß sie ohne Einwirkung fremder Substanzen erst bei sehr hoher Temperatur, bei Anwesenheit von Diäthyläther oder tertiärem Amin[8]) dagegen oft schon bei gewöhnlicher Temperatur entstehen. Folgende beiden Gleichungen bringen die „Grignard'sche Reaktion" zum klaren Ausdruck:

$$\text{I. } R \cdot Hal + R'_2O = R'_2 \cdot O < \begin{matrix} R \\ Hal. \end{matrix}$$

$$\text{II. } R'_2 \cdot O < \begin{matrix} R \\ Hal \end{matrix} + Mg = R \cdot Mg \cdot Hal + R'_2O.$$

1) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1201 [1902].
2) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3534 [1904].
3) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2081 [1904].
4) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3088 [1904].
5) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2608 [1903]
6) Ber. d. d. chem. Ges. 36 [1903] 668, 4272; 37, 746 [1904].
7) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4537 [1904].
8) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4538 [1904].

Bei der Einwirkung dieser Organomagnesiumverbindungen auf Aldehyde[1]), Ketone[2]), Säureester[3]) erhält man sekundäre und tertiäre Alkohole. Es lagern sich nämlich diese Organomagnesiumverbindungen an Körper, die die Gruppe C = O, die sogenannte Carbonylgruppe, enthalten, an, indem der Kohlenwasserstoffrest an das C-Atom, der einwertige Rest MgHal an das O-Atom unter gleichzeitiger Tilgung der Doppelbindung sich addiert[4]):

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix} + CH_3 \cdot Mg \cdot J = CH_3 \cdot C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_3\end{matrix}\!\!-OMgJ.$$

Durch Wasser wird basisches Magnesiumhalogenid gebildet dadurch, daß die OH-Gruppe des Wassers sich mit dem Rest MgJ verbindet, und der letztere durch das Wasserstoffatom des Wassers ersetzt wird.

Ebenso wie an die Carbonylgruppe kann man auch in vielen Fällen an die Gruppe C = N einen Kohlenwasserstoff addieren, wobei der Kohlenwasserstoffrest an das C-Atom, das Wasserstoffatom an das N-Atom tritt. M. Busch[5]) kam auf diese Weise zusammen mit Rinck von den Schiffschen Basen zu neuen sekundären Aminen, z. B.

---

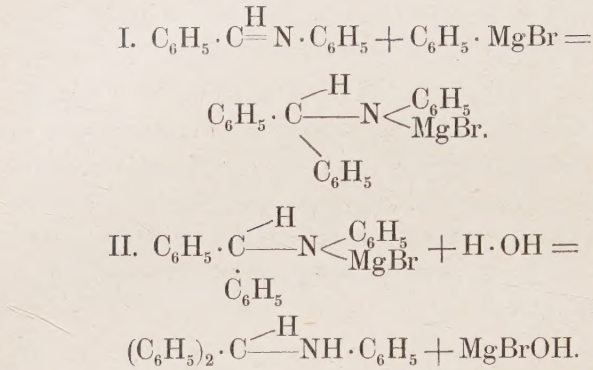
1) Grignard, Ann. de L'Univ. de Lyon 1901, 1; C. B. 1901, II, 623.

2) Grignard, ebendort.

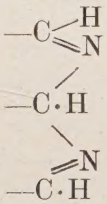
3) Grignard, Compt. rend 132, 336; C. B. 1901, I, 612. Ann. de L'Univ. de Lyon 1901, 1; C. B. 1901, II, 623. A. Valeur, Compt. rend. 132, 823; 136, 694; Bull. Soc. Chim. 29, 683; W. Dilthey und E. Last, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2639 [1904].

4) Grignard, Ann. de L'Univ. de Lyon 1901, 1; C. B. 1901, II, 623.

5) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2691; 38, 1763.



So entsteht aus Benzylidenanilin und Phenylmagnesiumbromid das Diphenylanilidomethan. Bei der Einwirkung auf Hydramide, welche die Gruppe:



enthalten, lagern sich sogar in den meisten Fällen 3 Moleküle der Verbindungen R·Mg·Hal an, und es entsteht nach M. Busch und Leefhelm[1]) gleichzeitig primäres und sekundäres Amin.

Herr Prof. Dr. M. Busch lenkte nun meine Aufmerksamkeit zuerst auf die Oxime und Oximäther, deren Verhalten gegenüber den Organomagnesiumverbindungen den ersten Teil meiner Untersuchungen bildet. Das überraschende Verhalten derselben in einigen besonderen Fällen führte dazu, einmal auf eine einfache Stickstoffhydroxylverbindung, nämlich das β-Phenylhydroxylamin, die Organomagnesiumverbindungen ein-

1) Dissertation von Leefhelm, Erlangen 1906.

wirken zu lassen. So wurde, gewissermaßen durch Zufall, bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid das noch unbekannte Triphenylhydrazin aufgefunden, dessen herrliche Farbreaktionen mit Säuren ähnlich sind denen des Tetraphenylhydrazins[1]). Das Verhalten des β-Phenylhydroxylamins wird also den 2. Teil meiner Ausführungen bilden; daran schließe ich einige Versuche mit Azobenzol.

Schließlich habe ich auch an die C = N-Doppelbindung der Carbodiimide mit Hilfe der Organomagnesiumverbindungen eine einmalige Kohlenwasserstoffanlagerung erzielt und bin auf diese Weise zu einer neuen Synthese von Amidinen gelangt; zuletzt folgen einige Nachträge über das Hydrobenzamid.

1) Heinrich Wieland u. Gamberjan, Ber. d. d. Ges. 39, 1499.

A. Theoretischer Teil.

Übersicht.

Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf:

I. a) Oxime.
   b) Oximäther.

II. a) β-Phenylhydroxylamin.
   Bildung von Triphenylhydrazin.
   b) Azobenzol.

III. Carbodiimide.
   Bildung von Amidinen.

IV. Hydrobenzamid.

I. a) Oxime.

Die Oxime sind Verbindungen, die außer einer doppelten Bindung eine Hydroxylgruppe enthalten. Das Verhalten der Hydroxylgruppe den organischen Mg-Verbindungen gegenüber ist im allgemeinen bekannt. Nehmen wir die einfachste Hydroxylverbindung, das Wasser[1]):

$$R \cdot Mg \cdot Hal + H \cdot OH = R \cdot H + Mg\begin{matrix}Hal.\\OH.\end{matrix}$$

Es wird also die Hydroxylgruppe des Wassers durch den Kohlenwasserstoffrest ersetzt unter gleichzeitiger

1) Tissier und Grignard, Compt. rend. 132, 835 [1901]. Grignard, Ann. d. Chim. et de Phys. 24, 438 [1901]. J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3083 [1903]. L. Bouveault, Compt. rend. 138, 1108 [1904].

Bildung der basischen Magnesiumhalogenverbindung. Ähnlich reagieren Alkohole[1]):

$$R \cdot Mg \cdot Hal + H \cdot OR' = R \cdot H + Mg\!<\!\begin{matrix}Hal\\OR'.\end{matrix}$$

Hier tritt die Oxalkylgruppe an das Magnesium ebenfalls unter Bildung des Kohlenwasserstoffes. Die Oxalkylmagnesiumhalogenverbindungen regenerieren wie bekannt den Alkohol durch Versetzen mit Wasser. Es mögen noch einige Beispiele für die Reaktionsart der Oxalkylgruppe angeführt sein. Die Oxalkylgruppe der Karbonsäureester geht an das Magnesium, während der Kohlenwasserstoffrest an die Stelle der Oxalkylgruppe tritt bei gleichzeitiger Anlagerung an die Doppelbindung zwischen C- und O-Atom[2]):

$$\text{I. } R \cdot C\!<\!\begin{matrix}O\\OR'\end{matrix} + 2\,R''\,MgHal = R \cdot C\!<\!\begin{matrix}R''\\-OMgHal\\R''\end{matrix} + MgHal \cdot OR'.$$

$$\text{II. } R \cdot C\!<\!\begin{matrix}R''\\-OMgHal\\R''\end{matrix} + H \cdot OH = R \cdot C\!<\!\begin{matrix}R''\\-OH\\R''\end{matrix} + MgHal \cdot OH.$$

Ähnliches hat Gordon Wickham Monier-Williams bei einer „Synthese von Aldehyden durch die Grignardsche Reaktion“[3]) gefunden. Auf Äthoxymethylenanilin, dargestellt aus Formanilidsilber und Jodäthyl, läßt er die Organomagnesiumverbindungen wirken:

$$C_6H_5N : CH \cdot OC_2H_5 + RMgHal = Mg\!<\!\begin{matrix}Hal\\OC_2H_5\end{matrix} + R \cdot CH : NC_6H_5.$$

---

1) Tissier und Grignard, Compt. rend. 132, 835 [1901].

2) Grignard, Compt. rend. 132, 336. C. B. 1901, I, 612. Compt. rend. 138, 152 [1904]. Bull. Soc. Chim. 31, 751 [1904].

3) Proceedings Chem. Soc. 22, 22–23; J. Chem. Soc. London 89, 273—280 (Februar 1906). C. B. 1906, I. 2. Mai, 1906.

Hier tritt also die Oxalkylgruppe an das Mg, während an ihre Stelle der Kohlenwasserstoffrest tritt. Aus dem Produkt $R \cdot CH: NC_6H_5$ erhält er durch die Wirkung des Wassers neben Anilin die Aldehyde in guter Ausbeute.

Phenole, Oxime, Karbonsäuren u. s. w. besitzen ähnliche zersetzende Eigenschaften wie die Alkohole gegenüber den Organomagnesiumverbindungen. Hierauf basiert die qualitative Trennung OH-haltiger Verbindungen von Kohlenwasserstoffen, Äthern und anderen indifferenten Substanzen mittelst der Organomagnesiumverbindungen, die L. Tschugaeff[1]) vorschlägt. In den Oximen haben wir Verbindungen vor uns vom Typus: $R \cdot \overset{H}{\overset{|}{C}} = N \cdot OH$. Nun kann folgende Reaktion eintreten:

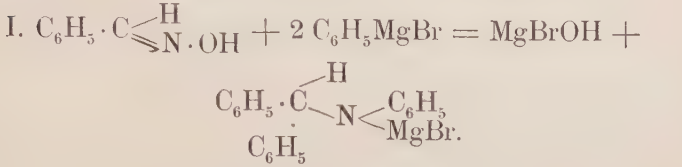
$$R \cdot C\overset{H}{=}N \cdot OH + R'MgHal = R' \cdot H + R \cdot C\overset{H}{=}N \cdot OMgHal,$$

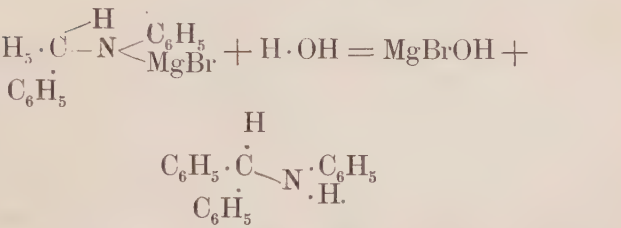
aus welch' letzterem Additionsprodukt durch Wasser das Oxim regeneriert werden kann. In den meisten Fällen scheint die Reaktion auch so zu verlaufen, denn bei der Einwirkung von Acetoxim auf Phenylmagnesiumbromid, von α-Benzaldoxim auf Benzyl-Magnesiumchlorid, von Benzophenonoxim auf Phenylmagnesiumbromid erhielt ich die Oxime zum größten Teil zurück, merkwürdigerweise tritt aber die Doppelbindung hier gar nicht, oder nur in ganz geringem Grade in Reaktion. Bei der Einwirkung von Acetaldoxim auf Phenylmagnesiumbromid, von Acetoxim auf Phenylmagnesiumbromid, von α-Benzaldoxim auf Methylmagnesiumjodid, von α-Benzaldoxim auf Benzyl-

1) L. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3912 [1902].

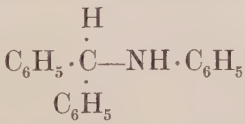
magnesiumchlorid wurde allerdings eine ganz minimale Menge eines Oxalates resp. Chlorhydrates erhalten.

Magnesiumphenylbromid reagiert auf α-Benzaldoxim in ganz besonderer Weise. Die Reaktion läßt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:





Es tritt einerseits Anlagerung an die Doppelbindung ein, andererseits wird die OH-Gruppe glatt durch den Phenylrest ersetzt. Das Interessante und Neue ist, daß dies am N-Atome der Fall ist. Es ist der gebildete Körper, das Diphenylanilidomethan:



welches kürzlich von M. Busch[1]) und A. Rink[2]) aus Benzylidenanilin und Phenylmagnesiumbromid erhalten wurde. Die Ausbeute ist eine recht gute, an salzsaurem Rohprodukt über 50% der Theorie. Auch bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf

1) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2691; 38, 1763.

2) A. Rinks Dissertation „Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Alkylidenbasen“ pag. 46.

β-Benzaldoxim bildet sich derselbe Körper, allerdings in nur circa halb so guter Ausbeute. Bei Einwirkung von α-Naphtylmagnesiumbromid auf α-Benzaldoxim wurde die Bildung von α-Naphtylamin nachgewiesen. Diese läßt sich nur dadurch erklären, daß zunächst die OH-Gruppe auf die Mg-Verbindung einwirkt, indem basisches Magnesiumbromid und Benzylidennaphtylamin gebildet wird:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} H \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N \cdot OH \end{matrix} + C_{10}H_7MgBr = MgBrOH + C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} H \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}.$$

Auf das Benzylidennaphtylamin wirkt dann Wasser unter dem Einfluß der Säure zersetzend ein:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} H \\ \diagup\!\!\diagdown \\ = NC_{10}H_7 \end{matrix} + H_2O = C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} H \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix} + H_2N \cdot C_{10}H_7,$$

denn auch der Geruch nach Benzaldehyd wurde deutlich wahrgenommeu.

b) Oximäther.

Man könnte annehmen, daß, wie bei der Hydroxylgruppe im Kern[1]) das reaktionsfähige Wasserstoffatom durch Einführung eines Alkylrestes festgelegt wird, auch bei den Oximen dies von Vorteil sei. Aus diesem Grunde ließ ich auf Äther des α-Benzaldoxims und zwar auf die O-Modifikation vom Methyläther und auf die a-Modifikation vom Benzyläther die Organomagnesiumverbindungen einwirken und hoffte so zu Derivaten des Hydroxylamins zu gelangen. Das war in der Tat aber nicht der Fall. Bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf α-Benzaldoximmethyläther,

1) Klages und Eppelsheim, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3584 [1903].

von Methylmagnesiumjodid auf *a*-Benzaldoximbenzyläther wurde bei ersterem in ätherischer Lösung der Oximäther zum größten Teil zurückerhalten, in benzolischer Lösung eine ganz minimale Menge eines Oxalates isoliert, bei letzterem trat starke Verharzung ein.

Als ich nun Phenylmagnesiumbromid auf diese Äther des *a*-Benzaldoxims einwirken ließ, erhielt ich denselben Körper wie bei Anwendung des *a*-Benzaldoxims selbst, nämlich das Diphenylanilidomethan[1]) in guter Ausbeute. Die Reaktionen lassen sich in folgender Weise verdeutlichen:

$$\text{I. a) } C_6H_5\cdot C(H)=N\cdot OCH_3 + 2\,C_6H_5MgBr$$
$$= \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(H)-N(C_6H_5)\\ C_6H_5\cdot \qquad\quad MgBr \end{matrix} + MgBr\cdot(OCH_3).$$

$$\text{b) } \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(H)-N(C_6H_5)\\ C_6H_5\cdot \qquad\quad MgBr \end{matrix} + H\cdot OH$$
$$= (C_6H_5)_2\cdot C(H)-NH\cdot C_6H_5 + MgBrOH.$$

$$\text{II. a) } C_6H_5C(H)=N\cdot OCH_2\cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5\cdot MgBr$$
$$= \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(H)-N(C_6H_5)\\ C_6H_5 \qquad\quad MgBr \end{matrix} + MgBr\,(OCH_2\ C_6H_5).$$

$$\text{b) } \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(H)-N(C_6H_5)\\ C_6H_5\cdot \qquad\quad MgBr \end{matrix} + H\cdot OH$$
$$= (C_6H_5)_2\cdot C(H)-N\cdot H\cdot C_6H_5 + MgBrOH.$$

1) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2691; 38, 1763.

Es tritt hier also wie beim Alkohol die Oxalkylgruppe an das Magnesium, während der Phenylrest an deren Stelle tritt, indem sich gleichzeitig ein zweites Molekül Organomagnesiumverbindung an die Doppelbindung anlagert. Außerdem wurde noch bei beiden Oximäthern ein unzersetzt sublimierendes Chlorhydrat erhalten, welches nicht das einer primären aromatischen und auch nicht das einer sekundären Base ist. Vielleicht ist es das Chlorhydrat des Benzhydrylamins [1]: $C_6H_5 \cdot C(H) - NH_2 \cdot HCl$ (mit C_6H_5), welches auch unzersetzt sublimiert. Ich ließ ferner α-Naphtylmagnesiumbromid auf α-Benzaldoximmethyläther reagieren, wobei außer einem braunen, harzigen Pulver α-Naphtylamin erhalten wurde. Nochmals soll betont werden, daß hier sowohl die OH-Gruppe als die Oxalkylgruppe am N-Atom durch das Aryl der Organomagnesiumverbindung ersetzt wurde.

II. a) β-Phenylhydroxylamin.

Bildung des Triphenylhydrazin.

Das interessante Verhalten der Oxime und Oximäther gab die Veranlassung dazu, einmal zu probieren, wie sich denn andere Verbindungen, die das Hydroxyl am N-Atom tragen, gegenüber den Organomagnesiumverbindungen verhalten, z. B. das β-Phenylhydroxylamin. Hierdurch kam ich zur Auffindung des Triphenylhydrazin: $(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$, das besonderes Interesse in Anspruch nehmen dürfte. Der Verlauf des Prozesses läßt sich nicht ohne weiteres mit Bestimmtheit angeben; es gibt drei Möglichkeiten:

1) Leefhelms Dissertation, Erlangen 1906, pag. 32.

1. Das Phenylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}H\\-OH\end{matrix}$ besitzt die Eigenschaft, unter Austritt von 2 Molekülen H_2O sich zu Azobenzol zu kondensieren, und zwar ziemlich leicht:

$$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}H & OH\\ OH & H\end{matrix}NC_6H_5.$$

Auch bei Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf β-Phenylhydroxylamin bildet sich Azobenzol; es wurden ganz geringe Mengen isoliert. So wäre denkbar, daß Azobenzol in statu nascendi befähigt ist, an seine Doppelbindung Magnesiumhalogenalkyl zu addieren und so die Bildung des Triphenylhydrazin durch Anlagerung an N = N Doppelbindung zustande kommt. Dagegen spricht, daß eine direkte Anlagerung an Azobenzol bisher nicht erreicht wurde.

2. In zweiter Linie ist es möglich, daß die Kondensation zu Azobenzol nur zur Hälfte eintritt, d. h. daß nur ein Molekül H_2O sich abspaltet, so daß intermediär, nicht faßbar, ein Oxydiphenylhydrazin entsteht, und, bevor das zweite Molekül H_2O die Zeit sich abzuspalten findet, die OH-Gruppe am N-Atom durch den Phenylrest der Mg-Verbindung ersetzt wird:

$$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}H & OH\\ OH & H\end{matrix}N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot MgBr$$
$$= MgBrOH + (C_6H_5)_2 \cdot N{-}N \cdot H \cdot C_6H_5.$$

Auf diese Weise wird die Bildung des Triphenylhydrazins durch Ersatz der OH-Gruppe am N-Atom durch Aryl erklärt; dagegen spricht, daß man bisher Hydrazine, in denen ein H-Atom durch OH ersetzt

ist, nicht kennt; dennoch wäre eine intermediäre Bildung denkbar.

3. Drittens könnte man auch glauben, es habe sich primär etwas Diphenylamin durch direkten Ersatz der OH-Gruppe durch den Phenylrest der Mg-Verbindung gebildet:

$$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ OH\end{matrix} + C_6H_5 \cdot MgBr$$
$$= (C_6H_5)_2 \cdot NH + MgBrOH,$$

und dieses vereinige sich mit dem unverändert gebliebenen Teil des Phenylhydroxylamin durch Kondensation zum Triphenylhydrazin. Doch ist diese Ansicht wohl nicht die richtige: es wurde nämlich wiederholt und in der mannigfachsten Weise versucht, Diphenylamin und β-Phenylhydroxylamin zur Kondensation zu bringen, es gelang jedoch bisher nicht.

Das Tetraphenylhydrazin wurde vor nicht langer Zeit von Heinrich Wieland[1]) erhalten durch Oxydation von Diphenylamin mit Bleidioxyd oder Permanganat. Das Triphenylhydrazin gibt ähnliche Färbungen mit Säuren wie das Tetraphenylhydrazin: Mit Eisessig wird es beim Erwärmen gelb, grün, violett bis schließlich beim Kochen farblos; mit HCl versetzt wird die Lösung des Triphenylhydrazins in Alkohol anfangs prachtvoll grün gefärbt, allmählich nimmt die Lösung dann intensive Blaufärbung an und wird beim Kochen farblos. Schon bei Behandeln mit alkoholischer Salzsäure tritt Umlagerung ein in das Monophenylbenzidin:

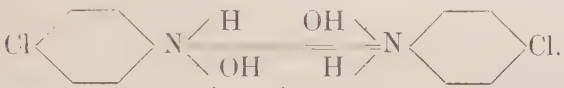
---

1) Heinrich Wieland und Stephan Gamberjan, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1499.

$(C_6H_5)_2N-NH\cdot C_6H_5$ $\quad H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NHC_6H_5$,

welches sowohl diazotiert mit β-Naphtol kuppelt, als auch Eigenschaften eines Diphenylaminderivates aufweist. Es löst sich nämlich in reiner konz. H_2SO_4 fast farblos, schwach violett, in gewöhnlicher konz. H_2SO_4 oder bei Gegenwart von Spuren von Nitrit oder Nitrat prachtvoll dunkel karmoisinrot. Das Nitrosamin des Triphenylhydrazins wurde in schönen rotbraunen Nadeln erhalten.

Merkwürdigerweise erhält man, wenn auf Para-Chlor-Phenylhydroxylamin Phenylmagnesiumbromid einwirkt, direkt ein Azobenzolderivat, das Diparadichlor-azobenzol:



Hierbei tritt also vollständige Kondensation zum Azobenzolderivat ein; der Grund hierfür muß merkwürdigerweise in der Besetzung der Para-Stellung durch das Cl-Atom zu suchen sein.

Bei Anwendung von allen anderen Magnesiumhalogenalkylen wurde bisher so gut wie nichts erreicht.

b) Azobenzol und Phenylmagnesiumbromid.

Das Verhalten des Azobenzol gegenüber den Organomagnesiumverbindungen ist schon z. B. von Rink[1]) geprüft worden; da jedoch Phenylmagnesiumbromid in manchen Fällen besonders günstig reagiert, so wurden mit letzterem noch mehrere Versuche in den verschiedensten Variationen unternommen, leider

1) Rinks Dissertation, Erlangen 1905, pag. 69.

aber auch ohne eine Anlagerung zu erzielen. Es wurde entweder alles Azobenzol zurückgewonnen oder aus den schmierigen Endprodukten geringe Mengen von Benzidin isoliert.

III. Carbodiimide.

Bildung von Amidinen.

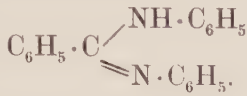
Das Diphenylcarbodiimid $C{=}NC_6H_5$ (=NC_6H_5), das sich leicht aus dem Diphenylthioharnstoff durch Entschwefelung mittelst Quecksilberoxyd in benzolischer Lösung herstellen läßt, sollte eigentlich 2 Mol. Organomagnesiumhalogen addieren, da 2mal Doppelbindung, freilich an demselben C-Atom, vorhanden ist. Aber alle Versuche, einen Kohlenwasserstoff zweimal zu addieren, schlugen fehl, es gelang nur die Anlagerung eines Kohlenwasserstoffes. Die Reaktion läßt sich am besten charakterisieren durch die beiden Gleichungen:

I. $C(=N\cdot C_6H_5)(=N\cdot C_6H_5) + RMgHal = C(=N\cdot C_6H_5)(R)(N\cdot C_6H_5)(MgHal).$

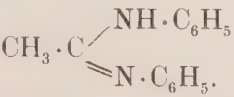
II. $R\cdot C(=N\cdot C_6H_5)(N\cdot C_6H_5)(MgHal) + H\cdot OH = R\cdot C(=NC_6H_5)(NH\cdot C_6H_5) + MgHal\cdot OH.$

So entstehen denn Verbindungen von der allgemeinen Formel: $R\cdot C(=NR')(NHR'')$, die man als Amidine erkennt. Auf diese Weise wurden mittelst Phenylmagnesiumbromid, Methylmagnesiumjodid, Benzylmagnesiumchlorid und α-Naphtylmagnesiumbromid erhalten:

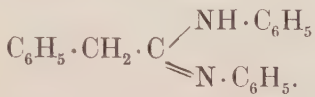
I. Das s-Diphenylbenzenylamidin[1]):



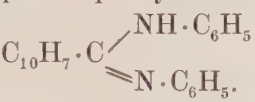
II. Das s-Diphenyläthanamidin[2]):



III. Das s-Diphenylphenylacetamidin[3]:



IV. Das 1-Naphtendiphenylamidin[4]):

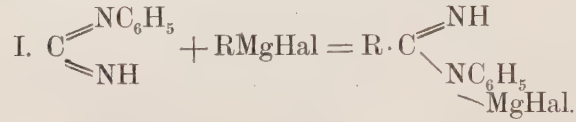


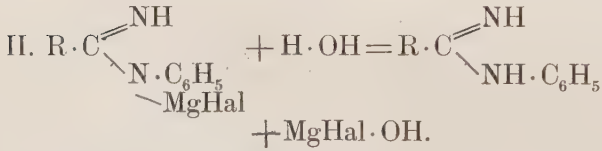
Es wurde auch ein direkter Anlagerungsversuch an diese Amidine mit den Organomagnesiumverbindungen vergebens unternommen. Die Synthese erfolgt bei Anwendung von gut 1 Molekül der Organomagnesiumverbindung auf 1 Molekül Carbodiimid. Die nichtsubstituierten Amidine sind unbeständig und stark einbasisch; ihre Salze sind beständig. Wir haben es hier nur mit substituierten Amidinen und zwar mit solchen, die an jedem Stickstoffatom je eine Phenylgruppe tragen, also mit symmetrischen Diphenylamidinen zu tun; diese zeichnen sich durch verhältnismäßig große Beständigkeit aus. Sie sind in absolutem Alkohol und Äther löslich, in Wasser fast unlöslich. Die Chorhydrate des s-Diphenylbenzenylamidins und

1) Beilstein IV, 842, 843.
2) Beilstein II, 346, Ergsbd. 160.
3) Beilstein IV, 850.
4) Beilstein IV, 956.

des 1-Naphtendiphenylamidins sind in Wasser sehr schwer löslich, während die salzsauren Salze des s-Diphenyläthanamidins und des s-Diphenylphenylacetamidins sich sehr leicht in Wasser lösen; dieses Verhalten findet bei der Darstellung Berücksichtigung. Die Ausbeuten sind recht gut, und ist diese Methode zum Teil zur Darstellung der Amidine heranzuziehen.

Um die allgemeine Gültigkeit der Reaktion zu prüfen, ließ ich die Organomagnesiumverbindungen auch auf Phenylcyanamid einwirken und fand, daß auch hier einmalige Anlagerung stattfindet:



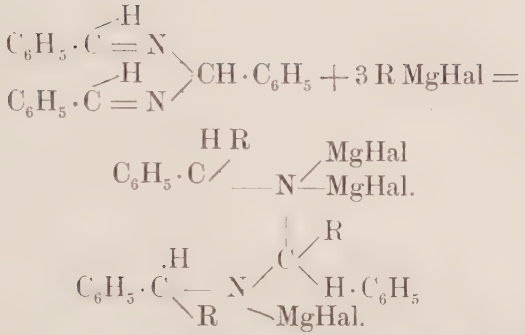


Leider waren aber die Ausbeuten weit schlechtere, zuweilen wurde gar kein Resultat erhalten, was wohl in der geringeren Beständigkeit der nur an einem Stickstoffatom arylierten Amidine seinen Grund haben mag; möglicherweise lassen sich durch stärkeres Erhitzen des Reaktionsgemisches günstigere Resultate erzielen.

IV. Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf Hydrobenzamid[1]).

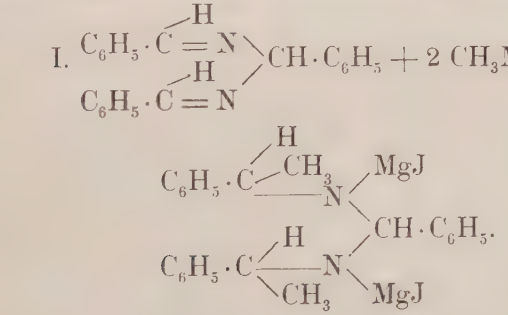
Das Hydrobenzamid reagiert mit 3 Molekülen Organomagnesiumverbindung im allgemeinen wie folgt:

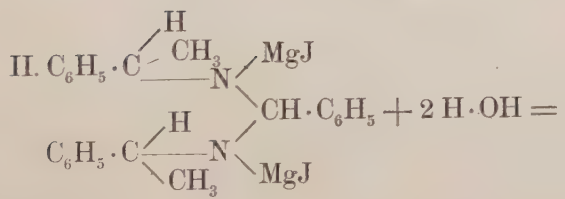
1) Leefhelms Dissertation, Erlangen 1906.

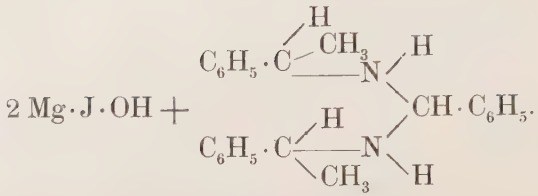


An beide Doppelbindungen lagert sich hier Magnesiumhalogenalkyl an; außerdem lagert sich noch ein drittesmal Magnesiumhalogenalkyl unter Spaltung des Hydrobenzamidmoleküls an, wie aus obiger Gleichung ersichtlich. Es entsteht also primäres und sekundäres Amin, aber nicht quantitativ, denn es bildet sich bei Anwendung bis zu 3 Molekülen auch Benzaldehyd zurück.

Zunächst wurde nun versucht, ob es möglich sei, das Anlagerungsprodukt bei Anwendung von 2 Molekülen Organomagnesiumverbindung direkt zu fassen:







Es wurde zu diesem Zweck das Reaktionsprodukt nach dem Zersetzen mit H_2O nicht mit Säure, sondern mit Salmiak und NH_3 versetzt und dann ausgeäthert. Alle Isolierungs- und Kristallisationsversuche blieben jedoch umsonst.

Dann wurde bestätigt, daß die Reaktion erst nach dem Abdampfen des Äthers bei anhaltendem Aufschäumen sich vollzieht, und festgestellt, wie das Verhältnis von Aldehyd, primärer und sekundärer Base bei Anwendung von 2 Molekülen ist; es entsteht dabei etwas weniger sekundäre Base. Ferner bewies ich, daß sowohl bei Anwendung von Methylmagnesiumjodid als von Äthylmagnesiumbromid kein Unterschied in dem Verhältnis von Aldehyd, primärer und sekundärer Base sich ergibt, ob man das Reaktionsprodukt nun in Kältemischung oder bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt [1]). Vielmehr zeigte sich, daß der Unterschied in den Ausbeuten an verschieden langem Erhitzen des Reaktionsproduktes liegt. Erhitzt man nur bis zum ersten Aufschäumen und kühlt dann gleich ab, so erhält man fast nur primäre Base, während man, wenn nach dem Aufschäumen auf dem Wasserbade eine Stunde im Ölbad auf 110° erhitzt wird, am meisten von der sekundären Base erhält. Schließlich wurde ausfindig gemacht, daß bei Anwendung von 6 Molekülen Organomagnesiumverbindung und drei-

1) Siehe Leefhelms Dissertation, pag. 6.

stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nur noch sekundäre Base, merkwürdigerweise kein Aldehyd entsteht. Allerdings entsteht bei einigem Erhitzen des Reaktionsproduktes immer noch ein dritter basischer Körper, dessen Chlorhydrat (bei Anwendung von Äthyl) den Schmelzpunkt 265° besitzt, in Wasser löslich ist; die Base geht mit H_2O-Dämpfen nicht über.

B. Praktischer Teil.

I. a) Oxime.

1. Acetaldoxim und Phenylmagnesiumbromid.
2. Acetoxim und Phenylmagnesiumbromid.
3. α-Benzaldoxim und Methylmagnesiumjodid.
4. α-Benzaldoxim und Phenylmagnesiumbromid.
5. α-Benzaldoxim und Benzylmagnesiumchlorid.
6. β-Benzaldoxim und Phenylmagnesiumbromid.
7. Benzophenonoxim und Phenylmagnesiumbromid.
8. α-Benzaldoxim und α-Naphtylmagnesiumbromid.

1. Acetaldoxim und Phenylmagnesiumbromid.

2 g Mg wurden in 13 g Brombenzol und trocknem absolutem Äther gelöst; dann wurden 2,5 g Acetaldoxim hinzugegeben, worauf eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt wurde. Nun wurde der Äther abgedampft; erst wenn fast aller Äther fort ist, tritt unter Aufschäumen Reaktion ein. Die bräunliche Masse wurde mit Eiswasser zersetzt und darauf mit verdünnter HCl angesäuert. Die saure Flüssigkeit ist schön rot gefärbt; sie wurde mit Äther ausgeschüttelt. Dieser Ätherauszug hinterließ einen harzigen Rückstand, aus dem weder ein Chlorhydrat durch alkoholische HCl, noch ein Oxalat durch ätherische Oxalsäure erhalten wurde. Die salzsaure Lösung wurde nun ammoniakalisch gemacht und wiederum mit Äther

extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhielt man eine minimale Menge bräunlich gefärbten Oxalates.

2. Acetoxim und Phenylmagnesiumbromid.

a) In eine Lösung von 2 g Mg und 13 g Brombenzol in trocknem, absolutem Äther wurden nach dem Abdampfen des Äthers 3 g Acetoxim allmählich eingetragen. Dann wurde unter Eiskühlung mit H_2O zersetzt, worauf

1. mit HCl angesäuert und das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther verdampft wurde. Es resultierte eine rotgefärbte Flüssigkeit, aus der ein Körper vom Schmelzpunkt 67° kristallisierte. Da nach der Probe kein Stickstoff darin enthalten ist, ist anzunehmen, daß es Diphenyl vorstellt.

2. Die saure Lösung wurde ammoniakalisch gemacht und mit etwas Salmiak versetzt, dann mit Äther extrahiert. Diese Ätherlösung wurde mit Potasche getrocknet und dann der Äther verjagt. Der auskristallisierende Körper wurde durch seinen Schmelzpunkt 59° als Acetoxim identifiziert.

b) 2 g Mg und 13 g Brombenzol wurden in 30 g absolutem Äther gelöst und in diese Lösung allmählich 3 g Acetoxim in absolut-ätherischer Lösung hinzugegeben. Es spritzten feste farblose Teile an die Wandungen des Kolbens, ebenso wie in der ätherischen Flüssigkeit feste Teile schwammen. Nun wurde $3^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann wurde der Äther verdampft. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit grünlich, bis ein dicklicher Syrup ent-

standen war. Dann färbte sich die Masse an den Rändern schön rot, bis schließlich eine hellbraune trockne Masse resultierte. Diese wurde mit Eiswasser zersetzt. Auch dieser Versuch ergab, wie der Schmelzpunkt zeigte, unverändertes Acetoxim; außerdem wurde eine sehr geringe Menge Oxalat, durch Harze verunreinigt, erhalten.

3. α-Benzaldoxim und Methylmagnesiumjodid.

Die Einwirkung von 5 g α-Benzaldoxim auf eine absolut-ätherische Lösung von 2 g Mg und 12 g Methyljodid ergab nach oben beschriebenem Verfahren eine äußerst minimale Menge Hydrochlorat, die durch Harze stark verunreinigt war.

4. α-Benzaldoxim und Phenylmagnesiumbromid.

2 g Mg wurden in 13 g Brombenzol und absolut trocknem Äther gelöst, der Äther so weit als möglich verdampft, und in der Wärme allmählich 5 g α-Benzaldoxim hinzugefügt; bei jedem oder kurz nach jedem Zusatz tritt Reaktion ein, die sich durch Aufschäumen zu erkennen gibt, dann schüttelt man vor dem weiteren Zusatz einmal um. Nach Vollendung der Reaktion läßt man erkalten, zersetzt das Produkt mit Eiswasser und fügt konz. HCl und zwar ziemlich viel hinzu. Es scheidet sich ein fester Körper ab, der etwas bräunlich gefärbt ist. Man saugt denselben auf einem gehärteten Filter ab und wäscht ihn mit etwas Äther und etwas Wasser, wodurch er fast weiß wird. Es wurde so über 6 g salzsaures Rohprodukt erhalten = über 50% der Theorie. Der Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigten die schönen weißen Nadeln, die man erhielt, den Schmelzpunkt 199°. Die salzsaure

Lösung wurde mit NH_3 versetzt und ausgeäthert, der Äther verdampft. Das zurückbleibende Öl wurde in wenig Alkohol gelöst und mit alkoholischer HCl versetzt. Es wurde hierbei, auch auf Zusatz von Äther, kein Niederschlag erhalten, man bekommt also nur das eine Produkt. Das aus Alkohol umkristallisierte Hydrochlorat zeigt:

1. mit Chloroform und Natronlauge keine Isonitrilreaktion,
2. mit HNO_2 Reaktion, die Nitrosoverbindung erscheint ölig; sie gibt die Liebermannsche Reaktion.

Wir haben es also mit dem Salz einer sekundären Base zu tun; es ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein.

0,1515 g Substanz gaben bei 21° und 745 mm Barometerstand 6,4 ccm Stickstoff.

$C_{19}H_{17}N \cdot HCl$:
Berechnet: 4,73% N,
Gefunden: 4,71% N.

0,2067 g Substanz lieferten 0,5822 g CO_2 und 0,1172 g H_2O.

$C_{19}H_{17}N \cdot HCl$:
Berechnet: 77,16% C; 6,09% H,
Gefunden: 76,99% C; 6,31% H.

0,1330 g Substanz lieferten 0,0665 g AgCl.

$C_{19}H_{17}N \cdot HCl$:
Berechnet: 12,01% Cl.
Gefunden: 12,36% Cl.

Es ist der Körper somit als Chlorhydrat des Diphenylanilido-methans resp. Phenylbenzylanilins[1]) identifiziert:

1) M. Busch und A. Rink, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2691; 38, 1763. Rinks Dissertation, Erlangen 1905, pag. 46.

$$C_6H_5 \cdot C(H)(C_6H_5) — NHC_6H_5 \cdot HCl.$$

Das Nitrat der Base wurde zur Probe hergestellt, das nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 160° zeigte.

5. α-Benzaldoxim und Benzylmagnesiumchlorid.

Mit je 5 g Benzaldoxim, 2 g Mg und 11 g Benzylchlorid wurden 2 Versuche angestellt:

a) Das Oxim wurde erst, nachdem der Äther der Mg-Verbindung zum größten Teil verdampft war, eingetragen. Bei diesem Versuch wurden aus der Ätherextraktion der sauren Lösung nach dem Verdampfen mittelst Na-Alkoholat $2^1/_2$ g Na-Oxim zurückgewonnen; aus ammoniakalischer Lösung eine sehr geringe Menge durch Harze verunreinigtes Hydrochlorat erhalten.

b) Der zweite Versuch, bei dem das Oxim in Ätherlösung in der Kälte zur Mg-Lösung zugegeben, dann 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt und zum Schluß der Äther verdampft wurde, ergab wiederum unverändertes Oxim und ganz wenig Hydrochlorat. Schmelzpunkt des letzteren: Es färbt sich bei 160° braun, sintert bei 170° und ist bei 185° ganz geschmolzen.

6. β-Benzaldoxim und Phenylmagnesiumbromid.

Zu einer absolut-ätherischen Lösung von 2 g Mg und 13 g Brombenzol wurden 5 g β-Benzaldoxim in Ätherlösung gegeben, der Äther abgedunstet, wobei wie immer am Schluß Reaktion eintrat; dann wurde mit Eiswasser zersetzt. Mit konz. HCl fiel nun ein kristallinischer Körper, der sich aus Alkohol umkristallisieren ließ: Rohprodukt 3 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigte er den Schmelzpunkt 199°.

Auch im übrigen besitzt er dieselben Eigenschaften, wie das mit α-Benzaldoxim gewonnene Hydrochlorat, ist also ebenfalls das Hydrochlorat des Diphenylanilido-methans resp. Phenylbenzylanilins (s. Fußnote auf Seite 25).

7. Benzophenonoxim und Phenylmagnesiumbromid.

Bei der Einwirkung von 2,8 g Benzophenonoxim auf eine absolut-ätherische Lösung von 1 g Mg und 7 g Brombenzol erhielt man das Benzophenonoxim unverändert zurück (fast 2 g).

8. α-Naphtylmagnesiumbromid und α-Benzaldoxim.

2 g Mg wurden in 17,5 g α-Bromnaphtalin und absolut-trockenem Äther gelöst und in der Kälte 5 g α-Benzaldoxim hinzugefügt. Dann wurde auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt und der Äther abgedampft, wobei am Schluß Reaktion eintrat. Die schmierige braune Masse wurde in der Kälte mit Wasser zersetzt, dann mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt. Nunmehr wurde die saure Flüssigkeit auf dem Drahtnetz über freier Flamme 1 Stunde gekocht, wobei Geruch nach Benzaldehyd[1]) deutlich wahrgenommen wurde. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit NaOH alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit K_2CO_3 getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der Abdampfrückstand wurde mit ziemlich viel konz. HCl versetzt, worauf eine schmierige Masse in der Flüssigkeit suspendiert blieb; erst auf Zusatz von Äther schied sich ein festes Produkt ab, welches abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen wurde.

1) Warum? siehe Seite 10 dieser Dissertation.

Das Filtrat wurde in folgender Weise behandelt: Der Äther wurde verjagt und durch die saure Flüssigkeit Wasserdampf geleitet, wodurch fast 12 g Naphtalin vom Schmelzpunkt 79,5° übergetrieben wurden. Die saure Flüssigkeit wurde wieder mit NaOH alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt, derselbe mit K_2CO_3 getrocknet und mit alkoholischer Salzsäure gefällt. Das so gewonnene Chlorhydrat ergab mit dem salzsauren Rohprodukt zusammen gut 2 g; beide kuppeln diazotiert mit Phenol in alkalischer Lösung: es liegt also eine primäre aromatische Base vor. Umkristallisiert zeigte es alle Eigenschaften des salzsauren α-Naphtylamins, es ist z. B. sublimierbar; identifiziert wurde es ferner durch die Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 159°.

I. b) Oximäther.

1. α-Benzaldoximmethyläther und Methylmagnesiumjodid.
2. α-Benzaldoximmethyläther und Phenylmagnesiumbromid.
3. α-Benzaldoximbenzyläther und Methylmagnesiumjodid.
4. α-Benzaldoximbenzyläther und Phenylmagnesiumbromid.
5. α-Benzaldoximmethyläther und α-Naphtylmagnesiumbromid.

1. α-Benzaldoximmethyläther und Methylmagnesiumjodid.

a) 5 g des Methyläthers wurden in trocken-absolutätherischer Lösung mit 2 Mol. Methylmagnesiumjodid (2 g Mg, 12 g CH_3J) zusammengebracht. Es wurde 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt und, ohne vorher

den Äther zu entfernen, unter Eiskühlung mit H_2O versetzt, indem man in die Flüssigkeit selbst kleine Eisstücke warf. Nun wurde mit HCl angesäuert, mit NH_3 und $(NH_4)Cl$ versetzt. Mit ätherischer Oxalsäure ließ sich aus dem Ätherauszug der ammoniakalischen Flüssigkeit, nachdem der Äther abgedunstet und durch frischen ersetzt war, um die Bildung von Ammoniumsalzen zu vermeiden, kein Salz erhalten. Darauf wurde der Äther nochmals verdunstet und es blieb ein kristallinischer Rückstand von Oxalsäure und viel unveränderter Benzaldoximmethyläther zurück, der durch seinen Siedepunkt 190—192° nachgewiesen wurde.

b) In die Lösung von 2 g Mg in 12 g CH_3J und absolut-trocknem Äther brachte man 5 g Benzaldoximmethyläther in ätherischer Lösung. Dieses Gemisch wurde $2^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Der Äther wurde dann bis auf einen kleinen Rest verdampft, worauf mit trocknem Benzol versetzt wurde; nunmehr destillierte man den Äther ab, erhitzte $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler und destillierte schließlich das Benzol ab. Es ergab der Versuch eine sehr geringe Menge Oxalat, welche durch Zusatz von ätherischer Oxalsäure zu der in Äther aufgenommenen Base und Umkristallisieren aus Alkohol in feinen, ganz schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten wurde. Ausbeute minimal.

2. α-Benzaldoximmethyläther und Phenylmagnesiumbromid.

2 g Mg wurden in 13 g Brombenzol und absolut-trocknem Äther gelöst, der Äther dann, so weit als auf dem Wasserbade möglich, verdampft. Nun wurden tropfenweise 5 g Benzaldoximmethyläther zugefügt und

so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Reaktion ganz vorüber war. Dann wurde mit Eiswasser zersetzt und mit konz. HCl gefällt. Ich erhielt über 5 g rohes Chlorhydrat = 42 % der Theorie. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 199°. Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser so gut wie unlöslich.

0,3974 g des Rohproduktes gaben 0,2030 g AgCl.

$C_{19}H_{17}N \cdot HCl$:

Berechnet: 12,01 %

Gefunden: 12,63 %.

Es ist somit der Körper ebenfalls als das von M. Busch und A. Rink [1]) bereits auf anderem Wege dargestellte Chlorhydrat des Diphenylanilido-methans resp. Phenylbenzylanilins [2]) identifiziert:

$$(C_6H_5)_2 \cdot C\text{—}NHC_6H_5 \cdot HCl.$$

Die salzsaure Flüssigkeit wurde dann unter Kühlung mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion versetzt und darauf mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird mit Potasche getrocknet und der Äther abdestilliert; der Rückstand wurde mit frischem Äther und alkoholischer HCl versetzt; es fielen circa $1^1/_2$ g eines 2. Chlorhydrates, das sich aus Alkohol zu schönen, derberen, etwas gelblich gefärbten Kristallen umkristallisieren läßt; es sublimiert ohne Rückstand. Ferner löst es sich in kaltem Wasser, dissoziiert aber sehr bald; es ist dann selbst durch viel HCl keine klare Lösung wieder zu erzielen. Auf Zusatz von 2 Tropfen HCl und $NaNO_2$-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2691; 38, 1763.

2) Rinks Dissertation, Erlangen 1905, pag. 46.

Lösung tritt mit alkalischer Phenollösung keine Kuppelung ein, mit $NaNO_2$ in saurer Lösung entwickelte sich Stickstoff, der durch längeres Aufkochen entfernt wurde; dann wurde mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde nach dem Trocknen in 2 Hälften geteilt und der Äther verdampft. Die eine Hälfte wurde für die Liebermannsche Reaktion auf Nitrosamine benutzt, die jedoch nicht erfolgte. Es liegt also kein sekundäres Amin vor. Mit der anderen Hälfte wurde auf Stickstoff geprüft, der nicht nachgewiesen werden konnte. Also liegt ein aliphatisches primäres Amin vor.

0,1700 g Substanz gaben bei 19° und 744 mm Barometerstand 10,4 ccm Stickstoff.

Gefunden 6,88% N.

0,1545 g Substanz gaben bei 20° und 737 mm Barometerstand 9,5 ccm Stickstoff.

Gefunden 6,81% N.

0,1007 g Substanz lieferten 0,0649 g AgCl.

Gefunden 15,9% Cl.

Es wurde vermutet, daß es salzsaures Benzhydrylamin sei, welches ebenfalls sublimiert und von M. Busch und Leefhelm[1]) aus Hydrobenzamid und Phenylmagnesiumbromid in sehr guter Ausbeute erhalten wurde.

3. α-Benzaldoximbenzyläther und Methylmagnesiumjodid.

Das Einwirkungsprodukt von 1,5 g Mg in 9 g Methyljodid und absolutem Äther auf 5 g Benzaldoximbenzyläther ließ sich nicht isolieren, da starke Verharzung eintrat.

---

1) Leefhelms Dissertation, Erlangen 1906, pag. 32.

4. α-Benzaldoximbenzyläther und Phenylmagnesiumbromid.

2 g Mg werden in 13 g Brombenzol und absolutem Äther gelöst und dann 9 g Benzaldoximbenzyläther in absolut-ätherischer Lösung hinzugegeben; man erhitzt dann $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler, stellt darauf das Wasser im Kühler ab und läßt den Äther langsam verdampfen. Wenn die Lösung konzentrierter geworden, läßt man das Wasser im Kühler wieder fließen und erwärmt noch $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler, darauf stellt man das Kühlwasser wieder ab und erhitzt so einige Zeit u. s. f. und endlich ohne Kühler. Dann läßt man abkühlen, zersetzt mit Eiswasser und fügt konz. HCl hinzu. Das salzsaure Salz wurde nach mehrstündigem Stehen abfiltriert, mit Äther und später mit Wasser ausgewaschen. Der Versuch liefert so 7,5 g salzsaures Rohprodukt = über 50% der Theorie. Mehrfach aus Alkohol umkristallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 199°.

0,1088 g Substanz gaben bei 20° und 743 mm Barometerstand 4,8 ccm Stickstoff.

$C_{19}H_{17}N \cdot HCl$:
Berechnet: 4,73% N,
Gefunden: 4,93% N.

0,2800 g Substanz gaben bei 20° und 743 mm Barometerstand 11,8 ccm Stickstoff.

$C_{19}H_{17}N \cdot HCl$:
Berechnet: 4,73% N,
Gefunden: 4,71% N.

Es ist demnach das schon mehrfach genannte Chlorhydrat des Diphenylanilidomethans[1]).

1) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2691; 38, 1763.

Das salzsaure Filtrat des Rohproduktes wurde unter Kühlung mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Alsdann schüttelte man zweimal mit Äther aus und trocknete die ätherische Lösung der Base mit K_2CO_3. Nun wurde der Äther verdampft, der Rückstand mit frischem Äther aufgenommen und mit alkoholischer HCl gefällt; ich erhielt so circa 1 g Rohprodukt, das sich aus Alkohol umkristallisieren läßt. Der Körper sublimiert ohne Rückstand und zeigt dieselben Eigenschaften, wie das sublimierbare Chlorhydrat aus dem Methyläther. Er wurde mit HNO_2 behandelt; die mit Äther ausgezogene Trübung enthielt keinen Stickstoff mehr. Der größte Teil war unangegriffen geblieben und wurde mit NaOH in Freiheit gesetzt, dann mit Äther aufgenommen und mit alkoholischer HCl zurückgewonnen.

0,2060 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm Barometerstand 11,4 ccm Stickstoff.

Gefunden: 6,21% N.

0,1489 g Substanz gaben bei 14° und 730 mm Barometerstand 10,25 ccm Stickstoff.

Gefunden: 7,77% N.

0,0978 g Substanz gaben bei 16° und 736 mm Barometerstand 5,5 ccm Stickstoff.

Gefunden: 6,34% N.

5. α-Benzaldoximmethyläther und α-Naphtylmagnesiumbromid.

5 g Benzaldoximmethyläther wurden zu einer absolut-trocken-ätherischen Lösung von 2 g Mg und 17,5 g α-Bromnaphtalin in der Kälte hinzugegeben, dann einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und der Äther abdestilliert. Nach dem Versetzen mit H_2O und HCl

wurden 3 g salzsaures Rohprodukt erhalten. Diazotiert kuppelt es mit alkalischer Phenollösung, enthält also aromatisches primäres Amin. Der ätherische Auszug der sauren Lösung wurde getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand enthielt Naphtalin und wurde zur Entfernung desselben mit Wasserdämpfen behandelt. Zurück bleibt ein bräunlicher Kuchen, der sich leicht in Benzol löst, aber beim Verdunsten desselben nicht kristallisiert. Beim Durchrühren mit Gasolin bildet sich ein kristallinisches gelbes Pulver, das keine anorganische Substanz enthält. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und zeigt den Schmelzpunkt 70°.

Die saure Lösung wurde mit NH_3 unter Kühlung alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen; nach dem Trocknen mit K_2CO_3 wurde der letztere verdampft. Aus dem Rückstand wurde mit alkoholischer HCl ein Chlorhydrat erhalten, das in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und diazotiert mit alkalischer Phenollösung kuppelt; es enthält daher aromatisches primäres Amin. Mit dem salzsauren Rohprodukt vereinigt und mit NaOH versetzt, wurde es mit Wasserdämpfen behandelt. Das übergegangene Produkt erwies sich als α-Naphtylamin. Das salzsaure Salz ist sublimierbar; die Benzoylverbindung zeigte den Schmelzpunkt 160°. Der nicht mit Wasserdampf flüchtige Teil wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und mit alkoholischer HCl gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte das Hydrochlorat den Schmelzpunkt 248°; es kuppelt, diazotiert, mit β-Naphtol nicht, gibt mit $NaNO_2$ in saurer Lösung deutlich Stickstoffentwicklung, wurde von einer geringen braunen Verunreinigung durch Filtrieren getrennt, dann der Stickstoff durch Kochen entfernt. Es schied sich an den Wänden des Reagens-

glases ein dickes Öl ab, das bald erstarrte. Letzteres gab mit konz. H_2SO_4 eine rotgelbe Färbung.

II. a) β-Phenylhydroxylamin.

1. β-Phenylhydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid.
   Darstellung des Triphenylhydrazins.
2. β-Phenylhydroxylamin und Methylmagnesiumjodid.
3. β-Phenylhydroxylamin und Benzylmagnesiumchlorid.
4. β-Phenylhydroxylamin und α-Naphtylmagnesiumbromid.
5. p-Chlorphenylhydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid.

1. β-Phenylhydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid.

Darstellung des Triphenylhydrazin.

4 g Mg werden in 28 g Brombenzol und trocknem absolutem Äther gelöst; in diese Lösung läßt man dann unter Kühlung in Kältemischung 4 g β-Phenylhydroxylamin in absolut-ätherischer Lösung mittelst Tropftrichter unter Umschütteln langsam zutröpfeln, da die Reaktion sehr lebhaft ist. Jetzt wird immer bei äußerer Kühlung mit Kältemischung mit Eiswasser und Eisstückchen zersetzt und darauf eben bis zur sauren Reaktion mit HCl oder Essigsäure angesäuert. Die schön rot gefärbte saure Lösung wird mittelst Scheidetrichter von der ätherischen Schicht getrennt und dann noch 2—3 mal mit Äther extrahiert. Der Äther wird nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 verdampft; den Rückstand gießt man in eine Kristallisierschale und läßt stehen, bis die Kristallabscheidung vollendet erscheint. Die Kristalle werden dann am

besten abgesaugt, die Mutterlauge wieder in einer Schale sich selbst überlassen, es scheiden sich meistens so noch weitere Kristalle ab. Rohausbeute gut 0,8 g oder circa 17% der theoretischen Ausbeute. Umkristallisiert wird am vorteilhaftesten aus Methylalkohol, wodurch schwach gelb gefärbte Nadeln erhalten werden; zur weiteren Reinigung empfiehlt sich ein Umkristillasieren aus wenig Benzol unter Zusatz von niedrig siedendem Petroläther: Dadurch erhält man völlig farblose Nadeln, die sich bei 138° braun färben und bei 142° schmelzen. Das Triphenylhydrazin[1]) ist nicht mit Wasserdampf flüchtig; es besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, ein Chlorhydrat konnte z. B. nicht erhalten werden.

0,1730 g Substanz gaben bei 20° und 733 mm Barometerstand 17,1 ccm. Stickstoff.

$C_{18}H_{16}N_2$:
Berechnet: 10,77% N,
Gefunden: 10,9 % N.

0,2086 g Substanz lieferten 0,6353 g CO_2 und 0,1201 g H_2O.

$C_{18}H_{16}N_2$:
Berechnet: 83,15% C; 6,15% H,
Gefunden: 83,06% C; 6,44% H.

Wohl aber läßt sich eine Nitrosoverbindung erhalten: Setzt man zu der alkoholischen Lösung verdünnte H_2SO_4, so tritt Grünfärbung ein, die nach einigem Stehen in intensive Blaufärbung übergeht; durch Zusatz von $NaNO_2$-Lösung tritt zunächst Violettfärbung ein, die allmählich in ein schönes Bordeaux-

1) Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in H_2O.

rot übergeht; durch H_2O-Zusatz erhält man das Nitrosamin in braunen verfilzten Nädelchen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter vorsichtigem H_2O-Zusatz erhielt ich das Nitrosotriphenylhydrazin in schönen rotbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 115°.

0,1000 g Substanz gaben bei 18° und 746 mm Barometerstand 13 ccm Stickstoff.

$C_{18}H_{15}ON_3$:

Berechnet: 14,5 % N,

Gefunden: 14,66 % N.

Das Triphenylhydrazin gibt mit Säuren ebenso wie das Tetraphenylhydrazin sehr charakteristische Färbungen: Mit konz. H_2SO_4 gelb, grünlich, dann mißfarbig bräunlich bis braunschwarz; mit Eisessig beim Erwärmen gelb, grün, violettrot, beim Kochen farblos; mit HCl versetzt wird die Lösung in Alkohol anfangs prachtvoll grün gefärbt und wird allmählich intensiv blau, beim Kochen farblos. Schon durch alkoholische Salzsäure tritt Umlagerung in das Monophenyl-Benzidin ein: Zunächst wurde aus Alkohol ein braunes Pulver vom Schmelzpunkt 136°—137° erhalten, das unter dem Mikroskop runde Kristallaggregate erkennen ließ, dann, aus Benzol umkristallisiert, Blättchen vom Schmelzpunkt 144°, aus Alkohol Blättchen vom Schmelzpunkt 151°. Es zeigt erstens die Eigenschaft der primären aromatischen Amine: Es kuppelt, diazotiert, mit β-Naphtol; zweitens zeigt es sich als Diphenylaminderivat: Es löst sich in reiner konz. H_2SO_4 fast farblos, schwach violett, in gewöhnlicher H_2SO_4 oder bei Gegenwart von Spuren von Nitrit oder Nitrat prachtvoll dunkel karmoisinrot.

0,086 g Substanz (vom ersten braunen Produkt,

das erhalten wurde) gaben bei 15° und 741 mm Barometerstand 8 ccm Stickstoff.

$C_{18}H_{16}N_2$:
Berechnet: 10,77 % N,
Gefunden: 10,61 % N.

Versuche, durch Diphenylamin + β-Phenylhydroxylamin das Triphenylhydrazin zu erhalten.

1. Durch direktes Zusammenschmelzen der äquivalenten Mengen bis 120° wurde nur Azobenzol und unverändertes Diphenylamin erhalten.

2. Durch Behandeln des Gemisches mit Natriumäthylat wurde ebenfalls Azobenzol erhalten.

3. Bei Einwirkung von metallischem Natrium auf das Gemisch sowohl in absolut-ätherischer wie in benzolischer Lösung wurde Hydrazobenzol neben unverändertem Diphenylamin erhalten.

4. Das Zusammenschmelzen von Diphenylaminnatrium mit β-Phenylhydroxylamin wurde ebenfalls ohne Erfolg versucht.

2. β-Phenylhydroxylamin und Methylmagnesiumjodid.

4 g Mg wurden in 24 g Methyljodid und trocknem absolutem Äther gelöst und in derselben Weise wie beim vorigen Versuch mit 6 g β-Phenylhydroxylamin in trocken-ätherischer Lösung versetzt. Aus der salzsauren Lösung erhielt man nur ein harziges Produkt, welches allen Versuchen, es umzukristallisieren, trotzte. Nach dem Versetzen der sauren Lösung mit NH_3 wurde mit Äther ausgezogen, derselbe mit Pottasche getrocknet und dann verdampft. Aus dem Rückstand erhielt ich mit Äther und alkoholischer HCl ein Chlorhydrat, welches aber schon auf dem Filter braun bis schwarz wurde und sich nicht umkristallisieren ließ.

3. β-Phenylhydroxylamin und Benzylmagnesiumchlorid.

2 g Mg wurden in 12 g Benzylchlorid und trocknem absolutem Äther gelöst und in Kältemischung mit einer Lösung von 4,5 g β-Phenylhydroxylamin in trocknem absolutem Äther mittelst Tropftrichter versetzt, und zwar ziemlich langsam, indem man mit dem Kühlgefäß vorsichtig schüttelte. Dann wurde die Flüssigkeit mit Eiswasser zersetzt und mit kalter verdünnter HCl angesäuert, darauf schüttelte man, nach der Trennung der ätherischen Schicht im Scheidetrichter, noch zweimal mit Äther aus und destillierte nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 den Äther auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf behandelt:

1. Das, was übergegangen war, wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und mit alkoholischer HCl versetzt. Die ausfallende sehr geringe Menge Chlorhydrat wurde aus Alkohol umkristallisiert und ergab den Schmelzpunkt 205°. Der stickstofffreie Rest ergab $1^1/_2$ g Dibenzyl, nachgewiesen durch den Schmelzpunkt 51°.

2. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit Äther extrahiert, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand kristallisiert teilweise; er wurde mit trocknem Äther aufgenommen und mit alkoholischer HCl versetzt. Es wurde eine geringe Menge Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 203°, also sehr wahrscheinlich identisch mit dem unter 1 gefundenen, erhalten.

4. β-Phenylhydroxylamin und α-Naphtylmagnesiumbromid.

Eine Lösung von 2 g Mg in 17,5 g α-Bromnaphtalin und absolut-trocknem Äther wurde unter Eiskühlung

mit einer Lösung von 3 g β-Phenylhydroxylamin in trocknem absolutem Äther mittelst Tropftrichter versetzt. Dann wurde unter Kühlung mit Wasser und verdünnter HCl zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt, derselbe mit Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf behandelt und so circa 10 g unreines Naphtalin gewonnen; der mit Wasserdampf behandelte Teil wurde mit Äther ausgeschüttelt; der letztere hinterließ beim Verdunsten jedoch nur eine geringe Menge eines dunklen harzigen Öles, mit dem nichts anzufangen war.

Die ursprüngliche saure Lösung wurde ammoniakalisch gemacht; der Ätherauszug davon ergab nur eine minimale Menge eines Chlorhydrates.

Bei längerem Erhitzen des ersten ätherischen Gemisches oder gar Abdampfen des Äthers, erhält man mit H_2O und HCl bei allen Versuchen mit β-Phenylhydroxylamin eine schwarz-violette Masse, die, auf Ton gestrichen, ein fast schwarzes Pulver liefert. Dasselbe löst sich weder in Alkohol, Äther noch Benzol gänzlich — violett gefärbt werden alle drei —, wird durch keine Säure außer konz. H_2SO_4 angegriffen, auch durch diese nur in der Wärme, löst sich nur in Eisessig, kann aus dieser Lösung durch Einengen wiedergewonnen werden und enthält auch dann noch Magnesium und Brom. Auch auf Zusatz von HCl zu der Lösung in Eisessig tritt keine Zersetzung ein.

5. p-Chlorphenylhydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid.

6 g Mg wurden in 42 g (der achtfachen Menge) Brombenzol und absolut trocknem Äther gelöst und dann in Kältemischung mittelst Tropftrichter mit 4,5 g p-Chlorphenylhydroxylamin in absolut-ätherischer Lösung ver-

setzt. Darauf wird in der Kälte mit H_2O und dann mit HCl versetzt; nun extrahiert man den Äther, trocknet mit Na_2SO_4 und dunstet dann den Äther ab. Aus dem Rückstand kristallisiert circa 1 g eines anscheinend rot gefärbten Körpers; derselbe ist sehr leicht in Benzol löslich und fällt auf Zusatz von Petroläther wieder aus. In Alkohol ist er sehr schwer löslich, ebenso in Methylalkohol, woraus man ihn am besten umkristallisiert. Er wird so in seideglänzenden langen gelben Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 184°. Auch durch seine Eigenschaften und die Analyse ist er als Dipara-dichlorazobenzol identifiziert.

0,1356 g Substanz gaben bei 19° und 743 mm Barometerstand 13 ccm Stickstoff.

$C_{12}H_8N_2Cl_2$:
Berechnet: 11,16% N,
Gefunden: 10,88% N.

Die saure Flüssigkeit wurde mit NH_3 im Überschuß versetzt und nochmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhielt ich aus dem Rückstand circa 0,4 g bräunlich gefärbter Kristalle. Sie ließen sich sehr schlecht aus Alkohol umkristallisieren, weil darin sehr leicht löslich und zeigten den Schmelzpunkt 118° nach einmaligem Umkristallisieren.

II. b) Azobenzol und Phenylmagnesiumbromid.

Es wurden hierbei bis zu 10 Mol. Magnesium auf 1 Mol. Azobenzol angewandt, trotzdem konnte keine Anlagerung erzielt werden. Entweder erhielt ich aus saurer Lösung ein Gemenge von Azobenzol und Benzidin oder ein braunes undefinierbares Öl; aus ammoniakalischer Lösung dagegen nur Benzidin, nachge-

wiesen durch den Schmelzpunkt 122°, Bildung des Benzidinsulfates und Farbstoffbildung der diazotierten Lösung mit β-Naphtol in alkalischer Lösung. Bei einem Versuch, bei dem ohne Erhitzen gearbeitet wurde, erhielt ich fast alles Azobenzol unverändert zurück.

III. Carbodiimide (Darstellung von Amidinen).

a) Diphenylcarbodiimid.

1. Diphenylcarbodiimid und Phenylmagnesiumbromid, s-Diphenylbenzenylamidin.

2. Diphenylcarbodiimid und Methylmagnesiumjodid, s-Diphenyläthanamidin.

3. Diphenylcarbodiimid und Benzylmagnesiumchlorid, s-Diphenylphenylacetamidin.

4. Diphenylcarbodiimid und α-Naphtylmagnesiumbromid, 1-Naphtendiphenylamidin.

1. s-Diphenylbenzenylamidin[1]) aus Diphenylcarbodiimid und Phenylmagnesiumbromid.

Darstellung der Diphenylcarbodiimidlösung. 10 g Thiocarbanilid wurden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in trocknem Benzol gelöst und mit frisch gefälltem, vollkommen getrocknetem Quecksilberoxyd entschwefelt, wobei gleich 50 g HgO zugesetzt wurden, später nach einer Reagenzglasprobe, ob die Reaktion vollendet ist, eventuell noch 5—10 g. Die Entschwefelung nimmt ungefähr $^1/_2$ Stunde in Anspruch. Nun läßt man etwas erkalten und filtriert durch ein Faltenfilter.

Gleichzeitig löst man 1,5 g Mg (gut 1 Mol.) in 10 g Monobrombenzol und trocknem absolutem Äther.

1) Beilstein IV, 842, 843.

Diese Lösung gießt man zu der erkalteten Diimidlösung und schüttelt um; darauf destilliert man Äther und Benzol ab. Die Reaktion tritt erst am Schluß ein, wenn fast alles Benzol abdestilliert ist, was sich durch Aufblähen zu erkennen gibt. Der trockne Rückstand wird mit kaltem H_2O und kalter HCl versetzt; der sich abscheidende Niederschlag wird nach einigem Stehen abgesaugt, etwas mit Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 8,5 g = 71,5 % der Theorie. Das Rohprodukt wird unter Zusatz von genügend Ammoniak in Alkohol gelöst und filtriert. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser bis zur Trübung scheidet sich das Amidin in feinen farblosen Nädelchen aus. Es hat alle Eigenschaften des s-Diphenylbenzenylamidins: Schmelzpunkt 144°; es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, dagegen fast gar nicht in Wasser u. s. w.

0,1574 g Substanz gaben bei 23° und 743 mm Barometerstand 14,7 ccm Stickstoff.

$C_{19}H_{16}N_2$:

Berechnet: 10,27 % N,

Gefunden: 10,32 % N.

Das saure Filtrat vom Rohprodukt wurde noch mit NH_3 im Überschuß versetzt und mit Äther ausgezogen; der letztere wurde nach dem Trocknen mit Potasche verdampft, der Rückstand mit frischem Äther aufgenommen. Nun wurde mit alkoholischer HCl noch $^1/_2$ g Chlorhydrat des Amidins erhalten, wodurch die Ausbeute noch vermehrt wurde.

2. s-Diphenyläthanamidin[1]) aus Diphenylcarbodiimid und Methylmagnesiumjodid.

Zu einer Diphenylcarbodiimidlösung, bereitet aus 10 g Sulfocarbanilid wurde eine Lösung von 1,5 g Mg

1) Beilstein II, 346; Ergsbd. 160.

(gut 1 Mol.) und 9 g Methyljodid in trocknem absolutem Äther gegeben, umgeschüttelt und Äther wie Benzol abdestilliert. Der trockne Rückstand wird mit H_2O und HCl zersetzt, darauf mit NH_3 im Überschuß versetzt, alles unter Kühlung. Der sich abscheidende Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Rohausbeute: 6 g = 72 % der Theorie. Das Rohprodukt wird in heißem absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Dann scheidet sich in farblosen Nädelchen das Amidin aus; falls es noch gefärbt ist, muß es noch einmal umkristallisiert werden. Es ist durch seine Eigenschaften als Diphenyläthanamidin identifiziert: Schmelzpunkt 132°; ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, in Äther und in Säuren; es zersetzt sich mit konz. H_2SO_4 in Essigsäure und p-Anilinsulfonsäure.

3. s-Diphenylphenylacetamidin[1]) aus Diphenylcarbodiimid und Benzylmagnesiumchlorid.

Der Körper wurde in derselben Weise, wie das Diphenyläthanamidin (siehe vorigen Versuch!) gewonnen. Rohausbeute aus 10 g Sulfocarbanilid: 5 g = 40 % der Theorie. Bei Anwendung von 3 Mol. Magnesiumverbindung wurden 5 g Dibenzyl isoliert. Das Diphenylphenylacetamidin ist leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Wasser, sein Schmelzpunkt liegt bei 108°. Es wurde das Chlorhydrat hergestellt, welches sehr leicht in Wasser löslich ist, ebenso in Alkohol und den Schmelzpunkt 194° zeigt.

---

1) Beilstein IV, 850.

4. 1-Naphtendiphenylamidin[1]) aus Diphenylcarbodiimid und α-Naphtylmagnesiumbromid.

Der Körper wurde genau ebenso wie das s-Diphenylbenzenylamidin erhalten (siehe Versuch 1 dieses Abschnittes).

Rohausbeute aus 10 g Sulfocarbanilid: 9 g = 60% der Theorie.

Bei Anwendung von 3 Mol. α-Naphtylmagnesiumbromid wurden 6 g Naphtalin isoliert. Das 1-Naphtendiphenylamidin bildet feine seideglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 184°.

0,1985 g Substanz gaben bei 23° und 743 mm Barometerstand 15,7 ccm Stickstoff.

$C_{23}H_{18}N_2$:
Berechnet: 8,96% N,
Gefunden: 8,73% N.

Das in der Literatur nicht erwähnte Chlorhydrat[2]) ist sehr leicht in Alkohol löslich und zeigt den Schmelzpunkt 232°, es wurde auch analysiert:

0,2260 g Substanz gaben 0,0903 g AgCl.

$C_{23}H_{18}N_2 \cdot HCl$:
Berechnet: 9,9 % Cl,
Gefunden: 9,88% Cl.

III. b) Phenylcyanamid.

1. Phenylcyanamid und Phenylmagnesiumbromid.
2. Phenylcyanamid und α-Naphtylmagnesiumbromid.
3. Phenylcyanamid und Benzylmagnesiumchlorid.

---

1) Beilstein IV, 956.

2) Dargestellt durch Auflösen der reinen Base in Äther und Versetzen mit alkoholischer HCl; feine weiße Nadeln, die in H_2O schwer löslich, in verd. HCl fast unlöslich sind.

1. Phenylcyanamid und Phenylmagnesiumbromid.

Zu jedem Versuch wurden 8 g des wasserhaltigen Phenylcyanamids in kaltem trocknem Benzol gelöst und 1—2 Tage über Natriumsulfat getrocknet, so daß in Wahrheit ungefähr 5 g in Anwendung kamen. Da die Reaktion bei Anwendung von 3 Mol. Magnesium zu keinem Resultat führte, versuchte ich es mit gut $1^1/_2$ Mol. 1,8 g Mg wurden in 13 g Brombenzol und absolut-trocknem Äther gelöst, dann unter Kühlung — die Flüssigkeit erwärmt sich — die Phenylcyanamidlösung in Benzol hinzugegeben und darauf Äther und Benzol verdampft. Die zurückbleibende feste Masse, die noch stark nach Benzol riecht, wenn auch längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, wurde mit Eiswasser zersetzt. Dann wurde Chlorammonium und etwas NH_3 bis zur Lösung des Magnesiums hinzugegeben und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers erhielt ich ungefähr 1 g kristallisierten Rohproduktes. Dasselbe wurde aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkristallisiert, in rein farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 112° erhalten, der wie seine sonstigen Eigenschaften es als Phenylbenzenylamidin[1]) identifiziert.

0,2000 g Substanz gaben bei 21° und 746 mm Barometerstand 25,9 ccm Stickstoff.

$C_{13}H_{12}N_2$:
Berechnet: 14,3 % N,
Gefunden: 14,39 % N.

Nur die Ausbeute ist sehr gering; vielleicht läßt sie sich durch nachträgliches Erhitzen im Ölbad verbessern.

---

1) Beilstein IV, 841.

2. Phenylcyanamid und α-Naphtylmagnesiumbromid.

Es wurde im allgemeinen ebenso gearbeitet, wie beim vorigen Versuch, nur wurde die mit Wasser zersetzte Mg-Verbindung erst mit HCl angesäuert, das sich abscheidende Naphtalin nach einigem Stehen abfiltriert, dann ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers erhielt ich aus dem Rückstand leider nur eine ganz minimale Menge des α-Naphtophenylamidins[1]), die durch den Schmelzpunkt 128° identifiziert wurde.

3. Phenylcyanamid und Benzylmagnesiumchlorid.

Es wurde ebenso wie beim 1. Versuch gearbeitet. Das aus der ammoniakalischen und salmiakhaltigen Flüssigkeit mit Ätherextraktion isolierte gelbe Öl wurde mit alkoholischer HCl versetzt und darauf mit H_2O durchgeschüttelt. Das zurückbleibende Öl bestand hauptsächlich aus Toluol vom Siedepunkt 110°; aus der wässerigen Flüssigkeit war das Phenylphenylacetamidin[2]) leider nicht zu erhalten; mit NH_3 bekam ich nur eine Trübung.

IV. Einwirkung von Mg-Halogenalkyl auf Hydrobenzamid[3]).

a) Hydrobenzamid und Methylmagnesiumjodid.

1. Versuch, das Anlagerungsprodukt zweier Mg-Halogenalkyle zu fassen.

2. Wann tritt Reaktion ein?

3. Verhältnis von Aldehyd, primärer und sekundärer Base bei Anwendung von 2 Mol.

---

1) Beilstein IV, 955.

2) Beilstein IV, 850.

3) Leefhelms Dissertation. Erlangen 1906.

4. Ist ein Einfluß der Zersetzungstemperatur vorhanden?

5. Hydrobenzamid + 4 Mol. CH_3MgJ.

b) Hydrobenzamid und Äthylmagnesiumbromid.

1. Ist hier ein Einfluß der Zersetzungstemperatur vorhanden?

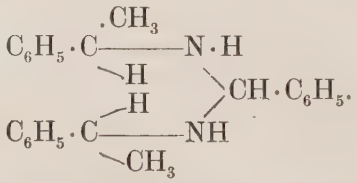
2. Einfluß des Erhitzens.

3. Einfluß eines größeren Überschusses von Magnesiumverbindung.

a) Hydrobenzamid und Methylmagnesiumjodid.

1. Versuch das Anlagerungsprodukt zu fassen.

Bei Anwendung von 2 Mol. CH_3MgJ ist theoretisch die Möglichkeit gegeben, ein Anlagerungsprodukt zu erhalten von der Konstruktion:



2,5 g Mg wurden in 15 g Methyljodid und absolutem Äther gelöst, dazu 15 g Hydrobenzamid gegeben und bis zum völligen Verdampfen des Äthers ebenso verfahren wie Leefhelm. Dann wurde unter Kühlung mit Eiswasser zersetzt, genügend Chlorammonium und 1—2 Tropfen Ammoniak zugegeben und dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung, die dunkelrot war und grün fluoreszierte, wurde mit K_2CO_3 getrocknet; darauf wurde der Äther abdestilliert. Eine kleine Probe wurde mit verdünnter H_2SO_4 erwärmt, wobei Geruch nach Benzaldehyd in starkem Maße auftrat; eine andere Probe ließ man in einer Kristallisierschale im Exsikkator

über konz. H_2SO_4 stehen. Es wurde ferner eine Probe mit Gasolin versetzt und mit wenig Äther stehen gelassen, eine andere in absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischer HCl und Äther versetzt, aber alles ohne Erfolg. Durch ätherische Oxalsäure wurde ein kristallinisches Salz erhalten. Aus 1 g Rohprodukt wurde 0,5 g Oxalat erhalten; Schmelzpunkt desselben: Von 110° an treten braune Punkte in der Substanz auf, und sie beginnt zu sintern, bei 150° ist sie ganz braun zusammengesintert, bei 180—185° zersetzt sie sich unter Gasentwicklung. Es wurde nun versucht, das Oxalat in das Chlorhydrat umzuwandeln, was aber ebenso wie alle anderen Kristallisationsversuche nicht gelang.

2. Wann tritt Reaktion ein?

Wenn die Hauptmenge des Äthers abgedampft ist, zeigt sich die Reaktion durch starkes, anhaltendes Aufschäumen an, wie schon Leefhelm angibt.

Daß in ätherischer Lösung noch wenig Reaktion eingetreten, wurde dadurch bewiesen, daß bei einem Versuch der Äther nicht abdestilliert wurde, sondern die ätherische Lösung, nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, mit H_2O zersetzt wurde, dann nach Zugabe von Salmiak mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhielt man ein farbloses Öl, das noch in der Hauptmenge aus unverändertem Hydrobenzamid bestand. Kristallisationsversuche waren vergeblich; beim Erwärmen mit Säuren tritt Benzaldehydgeruch auf. Eine Probe des Öls wurde im Reagensrohr erhitzt, wobei Ammoniak und brennbare Gase (Amine) entweichen. Der Rest kristalliserte beim Erkalten; er wurde umkristallisiert und zeigte den Schmelz-

punkt 199°, der auf ein Umlagerungsprodukt des Hydrobenzamids (Isoamarin?) hinweist.

3. Verhältnis von Aldehyd, primärer und sekundärer Base bei Anwendung von 2 Mol. Magnesiumverbindung.

Es wurden 2 Versuche mit je 15 g Hydrobenzamid angestellt: Bei dem ersten wurde nach dem ersten Aufschäumen nur $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und folgendes Verhältnis erzielt:

Benzaldehyd	4,5 g
Primäre Base (*a*-Phenyläthylamin)	3,6 g
Sekundäre Base (Diphenyldiäthylamin)	0,5 g.

Das zweitemal wurde nach dem Verdampfen des Äthers noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und lieferte der Versuch das Verhältnis:

Benzaldehyd	1,2 g
Primäre Base (*a*-Phenyläthylamin)	1,7 g
Sekundäre Base (Diphenyldiäthylamin)	1,5 g.

Der Unterschied in dem Verhältnis rührt daher, daß bei dem zweiten Versuch das Reaktionsprodukt noch länger erhitzt wurde.

4. Ist ein Einfluss der Zersetzungstemperatur vorhanden?

Leefhelm gibt in seiner Dissertation p. 6 an, die Zersetzungstemperatur der Mg-Verbindung übe einen Einfluß auf das Verhältnis von primärer und sekundärer Base. Dies wurde noch einer näheren Untersuchung unterzogen: Es wurden 2 Versuche angestellt, einmal bei gewöhnlicher Temperatur d. h. mit Eiswasser zersetzt, das anderemal in Kältemischung; es wurden jedesmal 15 g Hydrobenzamid und 3 Mol. CH_3MgJ angewandt. Das Verhältnis von Aldehyd, primärer und sekundärer Base war sozusagen das gleiche.

	a) Bei gew. Temperatur	b) In Kältemischung zersetzt
Benzaldehyd	2,2 g	2,5 g
Primäre Base	3,5 g	3 g
Sekundäre Base	2,5 g	2,5 g.

5. Hydrobenzamid und 4 Mol. Methylmagnesiumjodid.

Der Versuch wurde angestellt, um zu konstatieren, ob die Ausbeute an primärer Base in bedeutendem Maße erhöht werden kann, indem der Möglichkeit Raum gegeben wurde, daß die Spaltung des Hydrobenzamid-Moleküls zwischen N- und C-Atom unter gleichzeitiger Anlagerung doppelt stattfindet und sich anstatt Benzaldehyd Cumol bilde. Das letztere ist jedoch nicht der Fall. Angewandt wurden 10 g Hydrobenzamid und das Verhältnis war:

Benzaldehyd	0,2 g
Primäre Base	2 g
Sekundäre Base	1,25 g.

Das Merkwürdige ist, daß fast gar kein Benzaldehyd zurückgebildet wird; außerdem wurde dabei ein rotes, undefinierbares gummiartiges Produkt erhalten.

b) Hydrobenzamid und Äthylmagnesiumbromid.

1. Ist hier ein Einfluss der Zersetzungstemperatur vorhanden?

Die Versuche, auf Grund derer Leefhelm behauptete, es resultiere ein beträchtlicher Unterschied an Ausbeute primärer und sekundärer Base, je nachdem das Magnesiumalkylreaktionsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur oder in Kältemischung zersetzt würde, wurden mit Äthylmagnesiumjodid angestellt. Es sollte anzunehmen sein, daß die Reaktion in dieser Beziehung in gleicher Weise verläuft, ob man nun Jodid oder Bromid

verwendet. Festgestellt wurde, daß es gleichgültig ist, ob das Magnesiumalkylreaktionsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur oder in Kältemischung zersetzt wird, daß ganz die gleichen Mengen Aldehyd, primäre und sekundäre Base sich bilden. Bei den nun anzuführenden Versuchen wurde das Reaktionsprodukt nach dem ersten Aufschäumen noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Angewandt wurden 15 g Hydrobenzamid und 3 Mol. $C_2H_5 \cdot Mg \cdot Br$:

	a) Bei gew. Temperatur:	b) In Kältemischung zersetzt:
Benzaldehyd	1,5 g	3 g
Primäre Base	6,8 g	6,3 g
Sekundäre Base	1,6 g	1 g.

2. Einfluss des Erhitzens.

Es zeigte sich, daß ein Unterschied in der Ausbeute primärer und sekundärer Base besteht, je nachdem man nur bis zum ersten Aufschäumen das Reaktionsprodukt erhitzt oder dasselbe noch längere Zeit auf dem Wasserbade oder im Ölbad auf 110° erhitzt. Bei den drei diesbezüglichen Versuchen wurden ebenfalls 15 g Hydrobenzamid und 3 Moleküle C_2H_5MgBr angewandt:

a) Gerade bis zum ersten Aufschäumen erhitzt und in Kältemischung zersetzt:	b) Nach dem ersten Aufschäumen $^1/_2$ Stunde im Wasserbad erhitzt und in Kältemischung zersetzt:	c) Nach dem ersten Aufschäumen im Ölbad auf 110° erhitzt und in Kältemischung zersetzt:
Benzaldehyd 4,6 g	3 g	1 g
Prim. Base 9 g	6,3 g	7 g
Sek. Base 0,5 g	1 g	2,5 g.

Bei allen diesen Versuchen wurde im übrigen genau nach den Angaben Leefhelms gearbeitet: Zuerst in saurer Lösung der Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, darauf die Basen in alkalischer Flüssigkeit (es wurde NaOH genommen), die dann durch Destillation im Vakuum getrennt wurden. Bei dem letzten Versuch, bei dem das Reaktionsprodukt nach dem ersten Aufschäumen im Ölbad 1 Stunde auf 110° erhitzt wurde, säuerte ich die nach dem Übertreiben der Basen restierende alkalische Lösung an, da sie sich so ohne weiteres nicht ausäthern ließ, machte darauf mit Ammoniak alkalisch und schüttelte nun wiederholt mit Äther aus. Die ätherischen Auszüge wurden mit Ätzkali getrocknet, der Äther verjagt und das zurückbleibende Öl mit frischem Äther versetzt. Aus dieser ätherischen Lösung fiel mit alkoholischer HCl ein Chlorhydrat, das aus H_2O umkristallisiert wurde und den Schmelzpunkt 265° zeigte. Es muß das Chlorhydrat einer anderen Base sein; das des primären α-Phenylpropylamin besitzt den Schmelzpunkt 194°, das des Diphenyldipropylamins den Schmelzpunkt 190°. Es entwickelt mit $NaNO_2$ in saurer Lösung in der Kälte Stickstoff; nach langem Kochen, bis völlig aller Stickstoff fort sein müßte, und darauffolgendem Erkalten geben die sich abscheidenden farblosen Blättchen doch noch Reaktion auf Stickstoff.

3. Einfluss eines grösseren Überschusses von Magnesiumverbindung im Verein mit längerem Erhitzen.

Da der Versuch mit 4 Mol. CH_3MgJ fast keinen Benzaldehyd mehr ergeben hatte, wurde noch untersucht, wie sich das Hydrobenzamid gegenüber noch mehr Molekülen verhält; es wurden hierbei auf 15 g

Hydrobenzamid 6 Mol. C_2H_5MgBr verwandt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem ersten Aufschäumen 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann in Kältemischung zersetzt. Darauf wurde mit Salmiak und NH_3 versetzt und die Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt: Ich erhielt 6 g der sekundären Base und so gut wie gar keine primäre (0,3 g). Aus der übrigbleibenden Lösung kristallisiert direkt ein nadelförmiges Chlorhydrat, welches sich aus wenig heißem Wasser umkristallisieren läßt und den Schmelzpunkt 265° zeigt, also identisch ist mit dem beim vorigen Versuch gefundenen Chlorhydrat. Zur Sicherheit wurde auf Magnesium geprüft, das jedoch nicht darin enthalten ist, während es die Beilsteinsche Halogenprobe unverkennbar zeigt; es ist in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich, in Säure unlöslich.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. Universität Erlangen unter der hervorragend liebenswürdigen Leitung des Herrn Professor Dr. Max Busch ausgeführt, und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm, wie den Herren Professoren Dr. O. Fischer, Dr. C. Paal, Dr. Lenk und Dr. E. Wiedemann an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Interesse, das sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten.

Lebenslauf.

Ich, Richard Hobein, evang.-luth. Konfession, wurde am 14. April 1879 als Sohn des weiland Hofrat Eduard Hobein und seiner Gemahlin Auguste, geb. Weber, in Schwerin in Mecklenburg geboren. Nachdem ich 3 Jahre die Vorbereitungsschule besucht hatte, wurde ich Ostern 1888 in das Gymnasium Friedericianum aufgenommen, welches ich im September 1900 absolvierte. Nunmehr leistete ich zunächst meiner Militärpflicht genüge und bezog zum Winter 1901 die Universität München, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete. Sehr anregend war für mich die praktische Arbeit im Laboratorium von Dr. Bender und Dr. Hobein, und bin ich meinem Bruder Dr. Max Hobein zu besonderem Danke verpflichtet. Im Winter 1903 setzte ich meine Studien an der Universität Erlangen fort, wo ich im Herbst 1905 die Verbandsprüfung bestanden habe.